

KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

Bureau voor de Industriële Eigendom



REC'D 22 APR 2004

WIPO PCT

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 6 maart 2003 onder nummer 1022859,

ten name van:

DSM N.V.

te Heerlen

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Uv-gestabiliseerde polyamidesamenstelling",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Rijswijk, 19 maart 2004

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

M.w. D.L.M. Brouwer

SAMENVATTING

**Versterkte, tegen weersinvloeden gestabiliseerde
polyamidesamenstelling welke bevat:**

- (a) 40 tot 95 gew. delen polyamide dat voor ten minste 50 gew.% uit semi-kristallijn polyamide bestaat;**
- (b) 5 tot 60 gew. delen versterkingsmateriaal;**
- (c) 0,05 tot 4 gew. delen van tenminste één organische UV stabilisator uit de klasse van gehinderde amines; en**
- (d) 0,1 tot 5 gew. % roet met een gemiddelde primaire-deeltjesgrootte van ten minste 30 nm.**

1022009

UV-GESTABILISEERDE POLYAMIDESAMENSTELLING

De uitvinding heeft betrekking op een versterkte, tegen weersinvloeden gestabiliseerde polyamide samenstelling.

Een dergelijke samenstelling is bekend uit EP 1,162,236. In dit document wordt een voertuigspiegel-ondersteunend onderdeel geopenbaard dat bestaat uit 30 – 90 gewichtsdelen van een mengsel van een kristallijn en een niet-kristallijn polyamide en 10 – 70 gewichtsdelen van een versterkingsmateriaal, waarin een component is opgenomen die de bestendigheid tegen weersinvloeden verbetert en tevens 0,2 tot 5 gewichtsdelen roet. Het roet heeft een aggregaat-deeltjesgrootte gelegen tussen 65 en 85 nm. De aggregaten in roet bestaan als regel uit meerdere primaire deeltjes. Wanneer alle aggregaten uit slechts twee primaire deeltjes zouden bestaan ligt de gemiddelde grootte van die primaire deeltjes ten hoogste tussen de 32,5 en 42,5 nm. In de praktijk zullen evenwel niet enkel aggregaten van slechts twee deeltjes voorkomen maar ook die met drie of meer deeltjes zullen in grote aantallen voorkomen zodat de gemiddelde primaire-deeltjesgrootte ruim onder de 25 nm zal liggen.

Gebleken is dat een dergelijke samenstelling voor een aantal toepassingen een te geringe bestandheid tegen weersinvloeden, in het bijzonder tegen de inwerking van UV-stralen bezit.

Doel van de uitvinding is het verschaffen van een polyamidesamenstelling met betere weers- en in het bijzonder UV-bestendigheid dan de bekende samenstelling.

Dit doel wordt volgens de uitvinding bereikt doordat de samenstelling omvat:

-
- (a) 40 tot 95 gew. delen polyamide dat voor ten minste 50 gew.% uit semi-kristallijn polyamide bestaat;
 - (b) 5 tot 60 gew. delen versterkingsmateriaal;
 - (c) 0,05 tot 4 gew. delen van tenminste één organische UV stabilisator gekozen uit de klasse van gehinderde amines; en
 - (d) 0,1 tot 5 gew. delen roet met een gemiddelde primaire-deeltjesgrootte van ten minste 30 nm.

De samenstelling volgens de uitvinding blijkt een betere weers- en in het bijzonder een betere UV-bestendigheid te bezitten dan een overigens vergelijkbare samenstelling waarin de primaire roetdeeltjes een gemiddelde grootte hebben die kleiner is dan 30 nm.

De samenstelling bevat 40 tot 95 gew. delen van een polyamide en bij voorkeur 50 tot 90 gew. delen. Dit polyamide bestaat voor ten minste 50 gew.% uit semi-kristallijn polyamide. Geschikte semi-kristallijne polyamiden in het kader van de uitvinding zijn bijvoorbeeld alifatische polyamides, bijvoorbeeld PA-6, PA-11, PA-12, PA-4,6, PA-4,8, PA-4,10, PA-4,12, PA-6,6, PA-6,9, PA-6,10, PA-6,12, PA-10,10, PA-12,12, PA-6/6,6-copolyamide, PA-6/12-copolyamide, PA-6/11-copolyamide, PA-6,6/11-copolyamide, PA-6,6/12-copolyamide, PA-6/6,10-copolyamide, PA-6,6/6,10-copolyamide, PA-4,6/6-copolyamide, PA-6/6,6/6,10-terpolyamide, en copolyamiden gevormd uit 1,4-cyclohexanedicarbonzuur en 2,2,4- en 2,4,4-trimethylhexamethyleendiamine, aromatische polyamides, bijvoorbeeld PA-6,I, PA-6,I/6,6-copolyamide, PA-6,T, PA-6,T/6-copolyamide, PA-6,T/6,6-copolyamide, PA-6,I/6,T-copolyamide, copolyamide PA66/6T/6I, copolyamide PA6T/2-methylpentamethyleendiamine, PA-9,T, copolyamides verkregen uit tereftaalzuur, 2,2,4- en 2,4,4-trimethylhexamethyleendiamine, copolyamide gevormd uit isoftaalzuur, laurinelactam en 3,5-dimethyl-4,4-diaminodicyclohexylmethaan, copolyamides gevormd uit isoftaalzuur, heptaandicarbonzuur en/of octaandicarbonzuur en 4,4-diaminodicyclohexylmethaan, copolyamides gevormd uit caprolactam, isoftaalzuur en/of tereftaalzuur en 4,4-diaminodicyclohexylmethaan, copolyamides gevormd uit caprolactam, isoftaalzuur en/of tereftaalzuur en isoforondiamine, copolyamides gevormd uit isoftaalzuur en/of tereftaalzuur en/of andere aromatische of alifatische dicarbonzuren, optioneel alkyl-gesubstitueerd hexamethyleendiamine en alkyl gesubstitueerd 4,4-diaminodicyclohexylamine, en tevens copolyamides en mengsels van de hiervoor genoemde polyamides. Bij voorkeur is het semi-kristallijne polyamide een PA 6, PA 66, PA 46 of een copolyamide daarvan.

Naast het semi-kristallijne polyamide kan het polyamideaandeel in de samenstelling nog ten hoogste 50 gew.% van een niet-kristallijn polyamide bevatten. Hiervoor geschikte amorfe polyamiden hebben een smeltwarmte van ten hoogste 4,2 J/g bepaald door middel van Differential Scanning Calorimetry met een opwarmsnelheid van 16 °C/minuut. Voorbeelden hiervan zijn isoftaalzuur/tereftaalzuur/hexamethyleendiamine/bis(3-methyl-4-

aminocyclohexyl)methaan polycondensaat, tereftaalzuur/2,2,4-trimethylhexamethyleendiamine/2,4,4-trimethylhexamethyleendiamine polycondensaat, isoftaalzuur/bis(3-methyl-4-aminocyclohexyl)methaan/omega -laurolactam polycondensaat, isoftaalzuur/tereftaalzuur/hexamethyleendiamine polycondensaat, isoftaalzuur/2,2, 4-trimethylhexamethyleendiamine/2,4,4-trimethylhexamethyleendiamine polycondensaat, isoftaalzuur/tereftaalzuur/2,2,4-trimethylhexamethyleendiamine/2,4,4-trimethylhexamethyleendiamine polycondensaat, tereftaalzuur/bis(3-methyl-4-aminocyclohexyl)methaan/epsilon-caprolactam polycondensaat. Polycondensaten, waarin een benzeenring van een tereftaalzuur component en/of een isoftaalzuur component die deel uitmaken van deze polycondensaten is vervangen door een alkylgroep of een waterstofatoom, worden hieronder ook begrepen. Ook kunnen mengsels van twee of meer typen van genoemde niet-kristallijne polyamiden worden toegepast. Bij voorkeur worden isoftaalzuur/tereftaalzuur/hexamethyleendiamine/bis(3-methyl-4-aminocyclohexyl)methaan polycondensaat, isoftaalzuur/tereftaalzuur/hexamethyleendiamine polycondensaat, en tereftaalzuur/bis(3-methyl-4-aminocyclohexyl)methaan/epsilon-caprolactam polycondensaat toegepast.

De samenstelling bevat tussen de 5 en 60 gew. delen van een versterkingsmateriaal en bij voorkeur tussen de 10 en 50 gew. delen. Geschikte versterkingsmaterialen zijn bijvoorbeeld een anorganische vulstof of een organische of anorganische vezel. Als vulstof of vezel komen in aanmerking de hiervoor aan de vakman bekende materialen, bijvoorbeeld glasvezels, metaal vezels, grafiet vezels, aramide vezels, glasbolletjes, aluminiumsilicaten, asbest, mica, klei, gecalcineerde klei en talk en mengsels van twee of meer van deze materialen. Bij voorkeur zijn ten minste glasvezels aanwezig in de samenstelling volgens de uitvinding.

De samenstelling omvat 0,05 tot 4 gew. delen van ten minste één organische UV-stabilisator uit de klasse van gehinderde amines (Hindered Amine (Light) Stabilizers) en bij voorkeur 0,15 tot 1,5 gew. delen. Onder een (organische) UV-stabilisator wordt verstaan een (organische) stof waarvan de aanwezigheid in de samenstelling daaraan een verbeterde bestandheid geeft tegen de inwerking van weersomstandigheden, in het bijzonder van UV-straling. Dit verhoogt de toepasbaarheid van voorwerpen gemaakt uit de samenstelling voor gebruik buitenshuis, in het bijzonder in automobielerdelen.

Geschikte organische UV-stabilisatoren uit de klasse van gehinderde amines (HALS of HAS) voor toepassing in de samenstelling volgens de uitvinding zijn

bijvoorbeeld HALS/HAS verbindingen afgeleid van een gesubstitueerde piperidineverbinding, in het bijzonder elke verbinding die afgeleid is van een alkylgesubstitueerde piperidyl-, piperidiny- of piperazinonverbinding, en gesubstitueerde alkoxy piperidiny-verbindingen. Voorbeelden van dergelijke verbindingen zijn:

- 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinon;
- 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol;
- bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-sebacaat (Tinuvin® 770);
- mengsels van esters van 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol en vetzuren (Cyasorb® UV 3853);
- bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-succinaat (Tinuvin® 780);
- bis-(1-octyloxy-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-sebacaat (Tinuvin® 123);
- bis-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)-sebacaat (Tinuvin® 765);
- tetrakis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butaan-tetracarboxylaat;
- N-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamine;
- N,N'-bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-hexaan-1,6-diamine;
- 2,2'-[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-imino]-bis-[ethanol];
- 5-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-2-cyclo-undecyl-oxazol (Hostavin® N20);
- mengsel van: 2,2,4,4 tetramethyl-21-oxo-7-oxa-3.20-diazadispiro[5.1.11.2]-heneicosane-20-propionische zuur dodecylester en 2,2,4,4 tetramethyl-21-oxo-7-oxa-3.20-diazadispiro[5.1.11.2]-heneicosane-20-propionische zuur tetradecylester (Hostavin® N24);
- diacetam® 5 (CAS registratienummer: 76505-58-3)
- propanedioic zuur, [(4-methoxyphenyl)methyleen]-,bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny) ester (Sanduvor® PR 31);
- 1,3-benzendicarboxamide,N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny) (Nylostab® S-EED);
- 3-dodecyl-1-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dione (Cyasorb® UV3581);
- formamide, N,N'-1,6-hexanediylbis[N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny) (Uvinul® 4050H);
- 3-dodecyl-1-(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidyl)-pyrrolidin-2,5-dione (Cyasorb® UV-3641);
- 1,5-Dioxaspiro (5,5) undecane 3,3-dicarboxylic zuur, bis (2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny) ester (Cyasorb® UV-500);

- 1,5-Dioxaspiro (5,5) undecane 3,3-dicarboxylic zuur, bis (1,2,2,6,6-pentamethyl-4-peridiny) ester (Cyasorb® UV-516);
- bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)-butylpropanedioate (Tinuvin® 144);
- tetrakis-(1,2,2,6,6-penta-methyl-4-piperidyl)-1,2,3,4-butane-tetra-carboxylate (ADK STAB LA-52);
- 1,2,3,4-butaantetracarboxylzuur, tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny) ester (ADK STAB LA-57);
- 1,2,3,4-butaan-tetracarboxylzuur-1,2,3-tris(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)-4-tridecylester (ADK STAB LA-62);
- 8-acetyl-3-dodecyl-7,7,9,9-tetramethyl-1,3,8-triazaspiro(4,5)decaan-2,4-dion (Tinuvin® 440);
- N-2,2,6,6-tetrametyl-4-piperidiny-N-amino-oxamide (Luchem® HAR100);
- 4-acryloyloxy-1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidine;
- 1,5,8,12-tetrakis[2',4'-bis(1'',2'',2'',6'',6''-pentamethyl-4''-piperidiny(butyl)amino)-1',3',5'-triazin-6'-yl]-1,5,8,12-tetraazadodekaan;
- 1,1'-(1,2-ethane-di-yl)-bis-(3,3',5,5'-tetra-methyl-piperazinone) (Goodrite® 3034);
- propanamide, 2-methyl-N-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-2-[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)amino]- (Sumisorb® TM-061)
- oligomeer van N-(2-hydroxyethyl)-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinol en barnsteenzuur (Tinuvin® 622);
- poly[[6-[(1,1,3,3-tetramethylbutyl)amino]-s-triazine-2,4-diyl][2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny]imino]hexamethyleen[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)imino]] (Chimassorb® 944);
- poly[(6-morfoline-S-triazine-2,4-diyl)[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-imino]hexamethyleen-[(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-imino]] (Cyasorb® UV-3346);
- poly[(6-morpholino-s-triazine-2,4-diyl)[1,2,2,6,6-penta-methyl-4-piperidyl]imino]-hexamethyleen[(2,2,6,6 tetra-methyl-4-piperidyl)imino]] (Cyasorb® UV-3529);
- poly methylpropyl-3-oxy-[4(2,2,6,6-tetrametyl)-piperidiny]-siloxaan (Uvasil® 299);
- copolymeer van α-methylstyreen en N-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidiny)-4-maleimide en N-stearyl-maleimide (Lowilite® 62);

- 1,2,3,4-butaantetracarboxyl zuur, polymeer met β , β , β' , β' -tetramethyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-3,9-diethanol, 1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny ester (Mark® LA63);
- 1,2,3,4-butaantetracarboxyl zuur, polymeer met β , β , β' , β' -tetramethyl-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecane-3,9-diethanol, 2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny ester (Mark® LA68);
- oligomeer van 7-Oxa-3,20-diazadispiro[5.1.11.2]heneicosan-21-one, 2,2,4,4-tetramethyl-20-(oxiranylmethyl)- (Hostavin® N30);
- 1,3,5-Triazine-2,4,6-triamine, N,N'-[1,2-ethanediylbis [[4,6-bis[butyl(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)amino]-1,3,5-triazine-2-yl]imino]-3,1-propanediyl]]-bis[N',N'-dibutyl-N',N'-bis(1,2,2,6,6-pentamethyl-4-piperidiny)] (Chimassorb® 119);
- 1,3-Propanediamine, N,N'-1,2-ethanediylbis-, polymer with 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine, reaction products with N-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamine (Uvasorb® HA88);
- 1,6-Hexanediamine, N, N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)-polymer with 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine, reaction products with N-butyl-1-butanamine and N-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinamine (Chimassorb® 2020);
- 2,9,11,13,15,22,24,26,27,28-Decaazatricyclo[21.3.1.110,14]octacosa-1(27),10,12,14(28),23,25-hexaene-12,25-diamine, N,N'-bis(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-2,9,15,22-tetrakis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidiny)- (Chimassorb® 966)
- 1,1',1''-(1,3,5-Triazine-2,4,6-triyltris ((cyclohexylimino)-2,1-ethanediyl)tris(3,3,5,5-tetramethylpiperazinone); (Goodrite® 3150);
- 1,1',1''-(1,3,5-Triazine-2,4,6-triyltris((cyclohexylimino)-2,1-ethanediyl)tris(3,3,4,5,5-tetramethylpiperazinone) (Goodrite® 3159);
- Tinuvin® NOR 371;
- Uvinul® 5050H.

Verrassenderwijs werd gevonden dat in het geval organische UV-stabilisator als hiervoor beschreven in de samenstelling aanwezig is, de aanwezigheid van de relatief grote primaire roetdeeltjes van gemiddeld ten minste 30 nm leidt tot de gewenste verbetering van de bestendigheid tegen weersinvloeden met betere resultaten dan wanneer kleinere primaire roetdeeltjes worden toegepast. Dit is des te meer verrassend omdat in een samenstelling, waarin geen organische UV-stabilisator

aanwezig is, roet met een gemiddelde primaire-deeltjesgrootte kleiner dan 30 nm juist een betere UV-bestendigheid geeft dan roet met een gemiddelde primaire-deeltjesgrootte groter dan 30 nm.

In de samenstelling zijn 0,1 tot 5 gew. delen en bij voorkeur 0,25 tot 2,5 gew. delen roet aanwezig met een gemiddelde primaire-deeltjesgrootte van ten minste 30 nm. Bij voorkeur is de gemiddelde grootte ten minste 40 en met de meeste voorkeur ten minste 50 nm. Als bovengrens voor de gemiddelde deeltjesgrootte wordt bij voorkeur 150 nm gekozen en met meer voorkeur 120 nm. Indien de gemiddelde primaire-deeltjesgrootte van het roet is gelegen buiten de genoemde grenzen treedt het effect van de uitvinding niet of slechts in geringere mate op. Roetsoorten die aan bovengenoemde eisen voldoen zijn bij voorbeeld Black Pearls 120 (75 nm), Elftex 120 (60 nm), beide van Cabot, en Printex 25 (56 nm), Printex 12 (75 nm) en Flammruss 101 (95 nm), alle van Degussa. De getallen tussen haakjes geven de gemiddelde primaire-deeltjesgrootte aan.

Naast de organische UV-stabilisator(en) uit de klasse van gehinderde amine verbindingen (HALS of HAS) zijn bij voorkeur ook een of meer organische stabilisatoren uit de klasse van UV absorbers in de samenstelling aanwezig en wel in een hoeveelheid van 0,05 tot 4 gew. delen en bij voorkeur in een hoeveelheid van 0,1 tot 2,5 gew. delen. De aanwezigheid van deze UV absorber in combinatie met de organische stabilisator(en) uit de klasse van gehinderde amines zorgt voor een synergistische verbetering in de bestandheid tegen de inwerking van weersinvloeden, in het bijzonder van UV straling. Voorbeelden van organische UV absorbers zijn benzotriazolen, benzophenonen, triazines, phenylsalicilaten, anilides en cyanoacrylaten.

Bij voorkeur worden 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-butyl-phenyl)-benzotriazol (Tinuvin® 320); 2-(2'-hydroxy-3'-t-butyl-5'-methylphenyl)-5-chlorobenzotriazol (Tinuvin®326); 2-(3',5'-di-t-butyl-2'-hydroxyphenyl)-5-chlorobenzotriazol (Tinuvin®327); 2-(2'-hydroxy-3',5'-di-t-amyl-phenyl)-benzotriazol (Tinuvin® 328, Cyasorb® UV-2337); 2-(2'-hydroxy-5'-methyl-phenyl)-benzotriazol (Tinuvin® P); 2-(2-hydroxy-5-t-octylphenyl)-benzotriazol (Tinuvin® 329, Cyasorb® UV-5411); benzene propanoic zuur, 3-(2H-benzotriazole-2-yl)-5-(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-1,6-hexanediylester (Tinuvin® 840); phenol, 2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1-dimethylethyl)-6-(2-methylpropyl)- (Tinuvin® 350); bis[2-hydroxy-5t-octyl-3-(benzotriazol-2-yl)phenyl]methaan (Tinuvin® 360); 2-[2-hydroxy-3,5-di(1,1-dimethylbenzyl)phenyl]2H-benzotriazol (Tinuvin® 234);); bis[2-hydroxy-5-methyl-3-(benzotriazol-2-yl)phenyl]methaan (Mixxim® BB/200); 2-hydroxy-4-

(octyloxy) benzophenon (Cyasorb® UV-531); 2-[4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-yl]-5-(hexyl)oxy-phenol (Tinuvin® 1577); 2-[4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazin-2-yl]-5-(octyloxy)phenol (Cyasorb® UV-1164); 2-ethoxy-5-t-butyl-2'-ethyl-oxalanilide (Tinuvin® 315, Sanduvor® EPU); 2-ethyl, 2'-ethoxy-oxalanilide (Tinuvin® 312, Sanduvor® VSU); 2,2'-(1,4-phenylene)bis[4H-3,1-benzoxazin-4-one] (Cyasorb® UV-3638); propanediolc zuur, [(4-methoxyphenyl)-methyleen]-dimethylester (Hostavin® PR-25); tetra-ethyl-2,2'-(1,4 phenylene-dimethylidene)-bismalonate (Hostavin® B-CAP XP) gebruikt.

Verder kan naast de organische UV-stabilisator(en) van het type gehinderde amine en de eventuele organische UV-absorber ook een anorganische UV-absorber en/of anorganische UV screener deel uit maken van de samenstelling.

Anorganische pigmenten kunnen deze functie vervullen. Voorbeelden zijn titaandioxide (de fotochemisch inactieve vorm), zinkoxide, magnesiumoxide en calciumcarbonaat.

De aanwezigheid van deze anorganische functionele componenten in combinatie met de organische stabilisator van het HALS/HAS type kan zorgen voor een synergistische verbetering in de bestandheid tegen de inwerking van weersinvloeden in het bijzonder van UV-straling.

In de samenstelling kan tevens een geringe hoeveelheid aanwezig zijn van stoffen die bekend staan als anti-oxidanten. Dergelijke stoffen zijn op zich bekend en zijn bedoeld om de verslechtering ten gevolge van de inwerking van bijvoorbeeld warmte, licht en de daardoor gevormde radicalen tegen te gaan. Bekende anti-oxidanten, die ook in de samenstelling volgens de uitvinding kunnen worden toegepast zijn bijvoorbeeld gehinderde fenolen (fenolische anti-oxidanten), koperzouten en halogeniden, bij voorkeur bromiden en jodiden, en mengsels van koperzouten en halogeniden, bijvoorbeeld koperjodide/kaliumjodide-samenstellingen en verder fosfieten, fosfonieten, thioethers en gehinderde benzoaten.

Naast de gespecificeerde componenten kan de samenstelling nog verdere de vakman voor polyamidesamenstellingen bekende componenten bevatten zoals losmiddelen, vlamdovers, slagvastheidsverbeteraars, blaasmiddelen voorzover deze de gewenste en door de combinatie van de aanwezigheid van het specifieke roet en de organische UV-stabilisator bereikte eigenschappen niet nadelig beïnvloeden.

De samenstelling volgens de uitvinding kan worden vervaardigd volgens op zich voor het maken van polyamidesamenstellingen bekende technieken door het mengen van de componenten in een geschikte volgorde, bijvoorbeeld in een

extruder.

De samenstelling volgens de uitvinding kan worden toegepast als automobieleronderdeel, bijvoorbeeld als deurkruk, spiegelbehuizing, dakrailing, ruitenwisserarm en sierdelen en verder als motorbehuizing voor grasmaaiers en andere afdekkende delen in tuin- en landbouwmachines.

De uitvinding zal worden toegelicht aan de hand van de navolgende voorbeelden, zonder daartoe evenwel beperkt te zijn.

In de voorbeelden en vergelijkende experimenten zijn de materialen gebruikt zoals vermeld in Tabel 1. De aangegeven hoeveelheden zijn gewichtsdelen.

Tabel 1.

| Component | Type | Handelsnaam en specificatie |
|---------------------------|---------------------------|--|
| Polyamide | | K122 (Nylon 6) (® DSM) |
| Versterkings materiaal | | CS173x-10c (® Owens Corning) |
| Stabilisatoren | UV-stabilisator (HALS) | Tinuvin 770 (® CIBA) (A) |
| | UV-absorber | Tinuvin 234 (® CIBA) (B) |
| Anti-oxidanten | Primaire | Irganox 1098 (® CIBA) (A) |
| | Secundaire | Irgafos 168 (® CIBA) (B) |
| Roet | | Flammruss 101 (® Degussa), primaire- deeltjesgrootte 95 nm (A) |
| | | Printex Alpha, (® Degussa), primaire- deeltjesgrootte 20 nm (B) |
| Losmiddel | | Acrawax C |

Voorbeeld I en Vergelijkende Experimenten A-C

Samenstellingen zoals gespecificeerd in Tabel 2 werden gecompoundeerd op een 30 mm ZSK extruder. De cilindertemperatuur van de extruder bedroeg 260 °C, het toerental was 200 RPM en de doorzet bedroeg 17 kg/uur. Afgezien

van het versterkingsmateriaal werden alle ingrediënten op de keel gedoseerd. Het versterkingsmateriaal werd via de zijdosering in de smelt gedoseerd. Het roet werd gedoseerd door middel van een masterbatch (20 massa % roet, 80 massa % polyamide 6).

Het gecompoundeerde materiaal, in de vorm van een streng, werd gekoeld en tot granulaat gehakt. Dit granulaat werd daarna gedroogd onder vacuüm gedurende 24 uur bij 80 °C.

Van het granulaat werden met behulp van een spuitgietmachine (Stork 300, schroefdiameter 52 mm) getextureerde platen (Textuur: N114) gespoten. De cilindertemperatuur van de spuitgietmachine bedroeg 285 °C, de matrijs temperatuur bedroeg 80 °C.

De verkregen spuitgietplaten werden onderworpen aan een versnelde verouderingstest volgens ISO 4892-2 in een Weather-Ometer van het type Ci65A waarbij de volgende instellingen zijn gebruikt:

| | |
|--|--------|
| -Black panel temperatuur (°C): | 70 |
| -Stralingsintensiteit (bij 340 nm) (W/m ² /nm): | 0,55 |
| -Beregeningscyclus (droog/nat) (min/min): | 102/18 |
| -Relatieve vochtigheid (eind droge periode) (%): | 50 |

Continue belichting.

De veroudering werd gevolgd via instrumentele kleurmeting aan de geëxposeerde platen (delta E) volgens DIN 5033 (CIE Lab, D65, 10°, 45/0).

De verouderingsresultaten zijn eveneens weergegeven in Tabel 2.

Tabel 2.

| Component/Type | Soort | Voorbeeld I | Vergelijkend Experiment A | Vergelijkend Experiment B | Vergelijkend Experiment C |
|---------------------------|---------------|-----------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Polyamide | K122 | 69 | 69 | 70 | 70 |
| Versterkings materiaal | CS173- 10c | 31 | 31 | 30 | 30 |
| Stabilisatoren | (A) | 0,25 | 0,25 | - | - |
| | (B) | 0,25 | 0,25 | - | - |
| Anti-oxidanten | (A) | 0,178 | 0,178 | - | - |
| | (B) | 0,178 | 0,178 | - | - |
| Roet | (A) | 0,77 | - | 0,76 | |
| | (B) | - | 0,77 | | 0,76 |
| Release agent | Acrawax C | 0,31 | 0,31 | 0,3 | 0,3 |
| Eigenschap | Delta E | 0,9 (1500 h) | 3,5 (1500 h) | - | - |
| | Delta E | - | - | 4,3 (300 h) | 3,8 (1200 h) |

Uit vergelijking van Voorbeeld I met Vergelijkend Experiment A blijkt dat de samenstelling volgens de uitvinding een onverwachte en significant verbeterde weers- en in het bijzonder UV-stabiliteit bezit. Uit vergelijking van de Vergelijkende Experimenten B en C blijkt dat in samenstellingen waarin geen gehinderd amine als organische UV-stabilisator aanwezig is roet met een gemiddelde primaire-

deeltjesgrootte kleiner dan 30 nm een betere UV-bestendigheid geeft dan roet met een deeltjesgrootte groter dan 30 nm.

CONCLUSIES

1. Versterkte, tegen weersinvloeden gestabiliseerde polyamidesamenstelling welke bevat:
 - (a) 40 tot 95 gew. delen polyamide dat voor ten minste 50 gew.% uit semi-kristallijn polyamide bestaat;
 - (b) 5 tot 60 gew. delen versterkingsmateriaal;
 - (c) 0,05 tot 4 gew. delen van tenminste één organische UV stabilisator uit de klasse van gehinderde amines; en
 - (d) 0,1 tot 5 gew. % roet met een gemiddelde primaire-deeltjesgrootte van ten minste 30 nm.
 2. Polyamidesamenstelling volgens conclusie 1, welke tevens 0.05 tot 4 gew. delen van een organische UV-absorber bevat.
 3. Polyamidesamenstelling volgens conclusie 1 of 2, welke tevens 0.05 tot 5 gew. delen van een anorganische UV-absorber of UV-screener bevat.
 4. Polyamidesamenstelling volgens een der conclusies 1-3, waarin het semi-kristallijne polyamide PA6, PA66, PA 46 of een mengsel daarvan is.
-